

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/080761 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22 県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 細川 地  
潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒 299-0205 千葉  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03519 県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 富田 誠  
司 (TOMITA, Seiji) [JP/JP]; 〒 299-0205 千葉県 袖  
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) ケ 浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 荒金 崇士  
(ARAKANE, Takashi) [JP/JP]; 〒 299-0205 千葉県 袖ヶ  
浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-083866 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002) JP (74) 代理人: 大谷 保 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 プ  
リヂストン 虎ノ門 ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (31) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興  
産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];  
〒 100-8321 東京都 千代田区 丸の内 三丁目 1 番 1 号  
Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩隈 俊裕  
(IWAKUMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒 299-0205 千葉県  
袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 弘中 義  
雄 (HIRONAKA, Yoshio) [JP/JP]; 〒 299-0205 千葉
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A material for organic electroluminescent elements which comprises a compound comprising a group comprising a  
carbazole skeleton and bonded thereto a cycloalkyl or m-phenylene group; an organic electroluminescent element which comprises  
a negative electrode, a positive electrode, and sandwiched therebetween one or more organic thin-film layers, wherein at least one of  
the organic thin-film layers contains the material for organic electroluminescent elements. The electroluminescent element, which  
employs that material, has a high color purity and emits a blue light.

(57) 要約: 本発明は、カルバゾール骨格を有する基に、シクロアルキル基又はメタフェニレン基が結合した化合物  
からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及び、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が  
挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機エレクト  
ロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、色純度が高く、青色系に発  
光する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用い  
た有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

WO 03/080761 A1

## 明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

## 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関し、特に、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子に関するものである。

## 背景技術

有機物質を使用した有機EL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に、有機EL素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。

有機EL素子の発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

発光材料としてはトリス（8－キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平8－239655号公報、特開平7－138561号公報、特開平3－200289号公報等）。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、青色系に

発光する有機EL素子が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば、特開平8-12600号公報には、青色発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子開示されている。フェニルアントラセン誘導体は、青色発光材料として用いられ、通常、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(Alq) 錯体層との前記青色材料層の積層体として用いられるが、発光効率、寿命、青色純度が実用に用いられるレベルとしては不十分であった。特開2001-288462号公報には、アミン系芳香族化合物を発光層に用いた青色発光素子が開示されているが、発光効率が2~4cd/Aと不十分であった。特開2001-160489号公報には、アザフルオランテン化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、黄色から緑色の発光となり、十分に色純度の高い青色を発光するに至っていない。

#### 発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子用材料及びそれを利用した有機EL素子を提供することである。

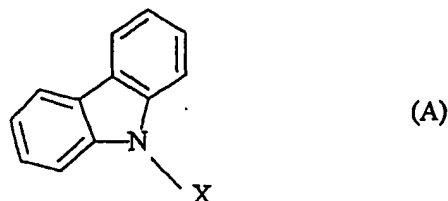
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、カルバゾール骨格を有する基に、シクロアルキル基又はメタフェニレン基が結合した化合物をホスト材料として用いることにより、青色純度が高い有機EL素子が得られることを見出し本発明を解決するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

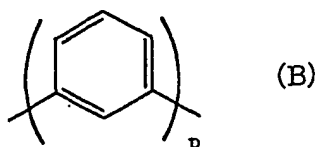


〔式中、Czは、下記(A)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物から形成される基であり置換されていてもよく、Lは、置換もしくは無置換の炭素数5

～30のシクロアルキル基、又は下記(B)で表される置換もしくは無置換の炭素数6～30のメタ芳香族環基、n、mは、それぞれ1～3の整数である。



(Xは、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7～40のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリールオキシ基である。)



(pは、1～4の整数である。)]

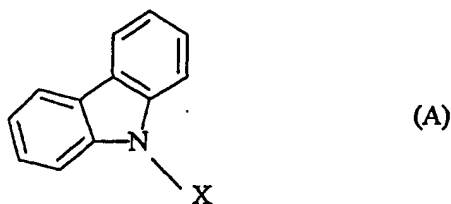
また、本発明は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子を提供するものである。前期有機薄膜層のうち、発光層、電子輸送層又は正孔輸送層が前記有機EL素子用材料を含有していてもよい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物からなる。



C<sub>z</sub>は、下記(A)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物から形成される基であり置換されていてもよく、アリールカルバゾイルジイル基、ジアリールカルバゾールトリイル基が好ましい。



C<sub>z</sub>の置換基としては、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子、インドール基、カルバゾリル基、シアノ基、シリル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子、パラフェニレン基、トリルオロメチル基、パーフルオロアリール基が好ましい。

n、mは、それぞれ1～3の整数である。

Xは、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7～40のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリールオキシ基である。

炭素数6～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナфтаセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルアントラリル基、フルオランテニル基等が挙げられ、これらのうち、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フェニルアントラリル基が好ましい。

炭素数7～40のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、シンナミル基、 $\alpha$ -エチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベン

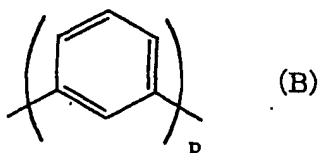
ジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、2-tert-ブチルベンジル基、4-n-オクチルベンジル基、ナフチルメチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、これらのうち、ベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、ジフェニルメチル基が好ましい。

炭素数6～40のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アンスクルオキシ基、ピレニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、フルオランテニルオキシ基、クリセニルオキシ基、ペリレニルオキシ基等が挙げられ、これらのうち、フェノキシ基、トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基が好ましい。

Xの置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロ芳香族複素環基等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子、パラフェニレン基、ベンジル基、フェノキシ基、カルバゾリル基が好ましい。

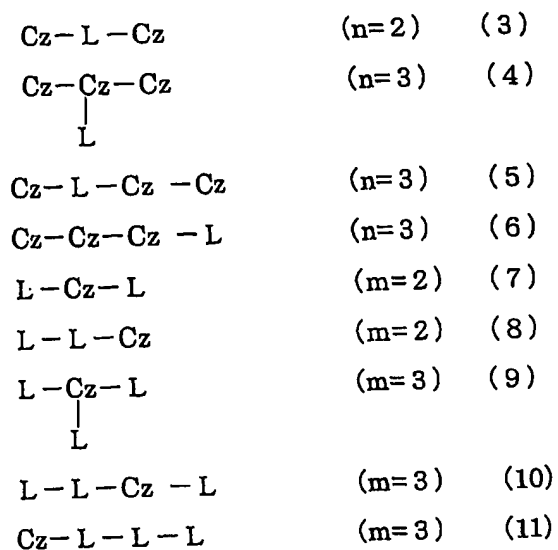
Lは、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、又は下記(B)で表される置換もしくは無置換の炭素数6～30のメタ芳香族環基であり、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、アダマンチル基が好ましい。

Lの置換基としては、前記C<sub>z</sub>と同様のものが挙げられる。

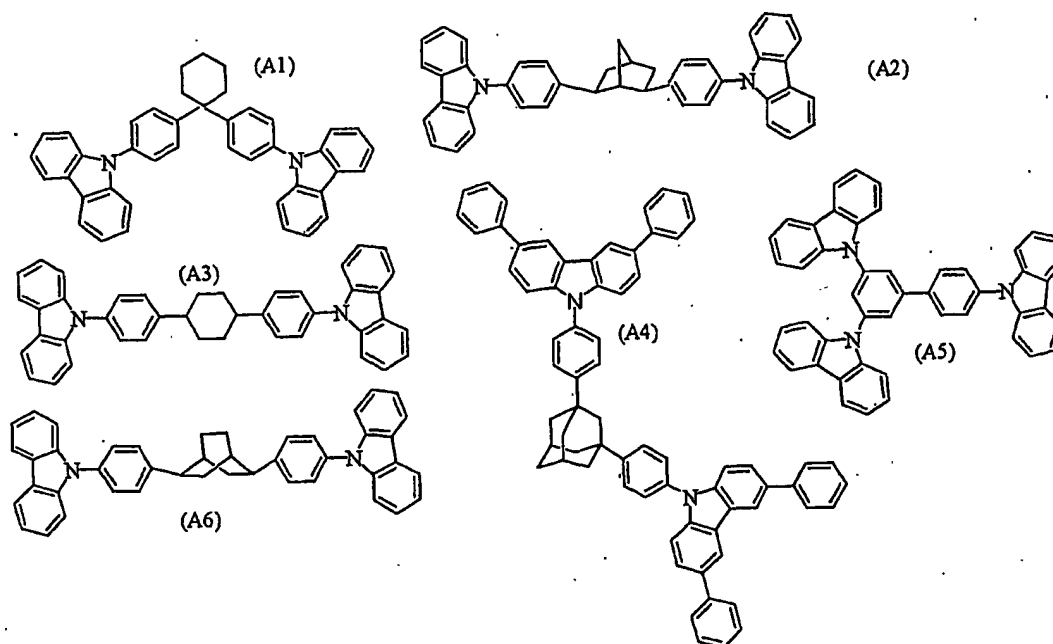


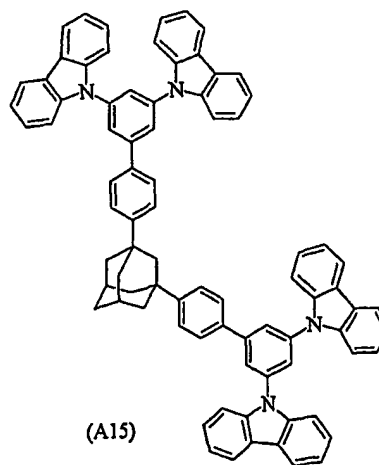
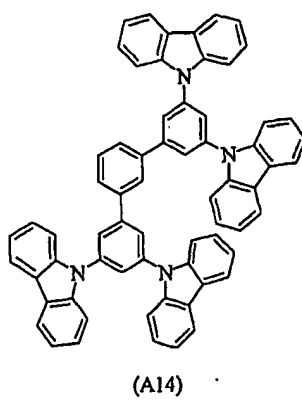
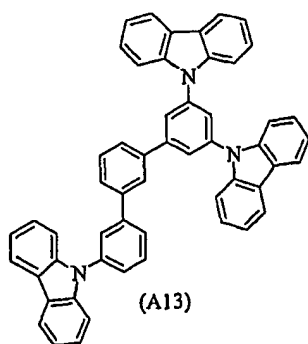
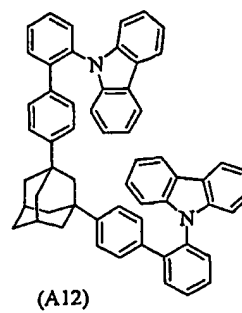
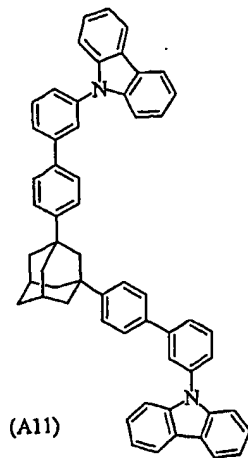
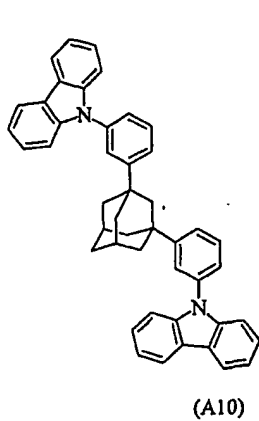
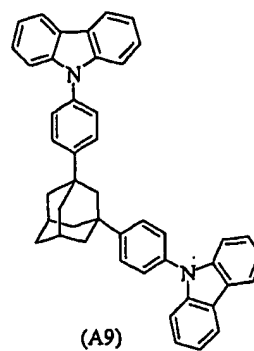
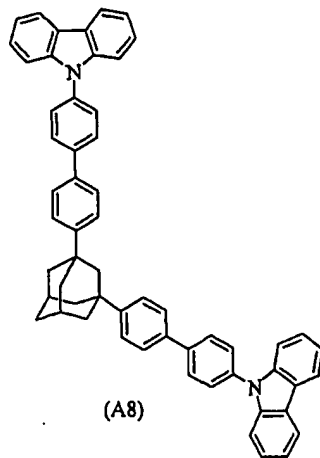
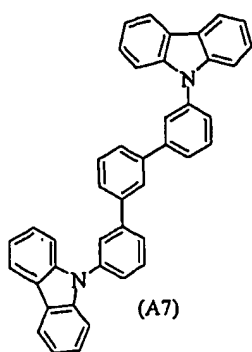
pは、1～4の整数であり、1～2であると好ましい。

本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物は、下記一般式(3)～(11)のいずれかで表される化合物であると好ましい。



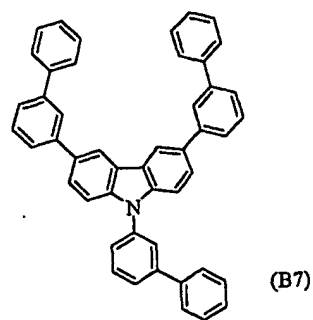
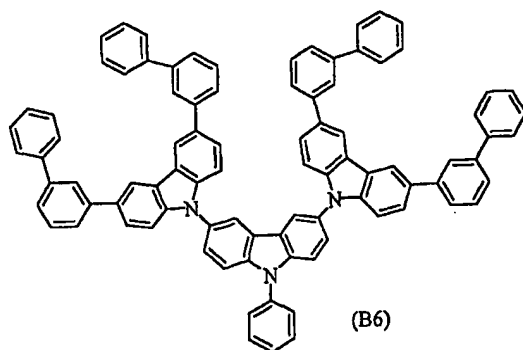
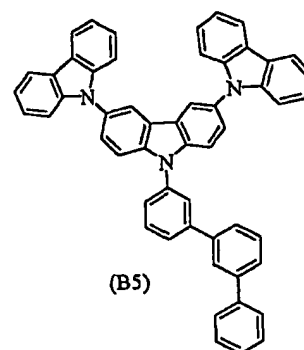
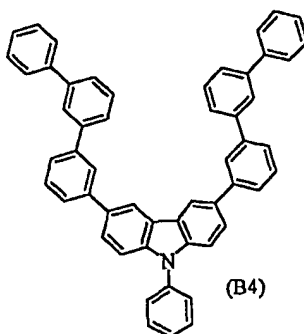
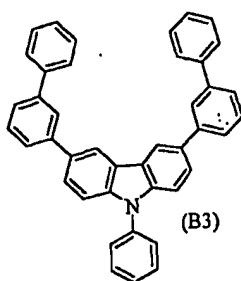
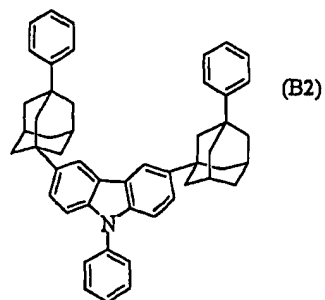
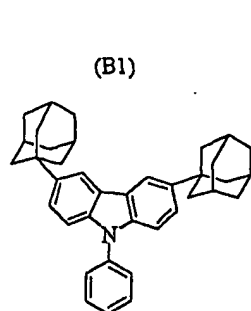
本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。







本発明の一般式（２）で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。



本発明の一般式（１）及び（２）の化合物は、１重項のエネルギーギャップが 2.8～3.8 eVであり、2.9～3.6 eVであると好ましい。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも１層が、前記一般式（１）又は（２）の化合物からなる有機EL素子用材料を含有する。また、有機EL素子の発光層に、前記一般式（１）又は（２）の化合物からなる有機EL素子用材料を含有すると好ましい。

本発明の有機EL素子は、青色系発光し、その純度が（0.12, 0.10）～（0.17, 0.20）と高いものが含まれる。これは、本発明の一般式（１）又は（２）の化合物からなる有機EL素子用材料が、広いエネルギーギャップを有しているからである。

本発明の有機EL素子は、３重項励起又はそれ以上の多重項励起により発光すると好ましい。

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子のホスト材料であると好ましい。このホスト材料とは、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍光を発する機能を有するものである。

また、本発明の一般式（１）及び（２）の化合物は、１重項のエネルギーギャップが2.8～3.8 eVと高く、３重項のエネルギーギャップも2.5～3.3 eVと高いため、燐光素子用の有機ホスト材料としても有用である。

ここで、燐光素子とは、３重項準位のエネルギー状態から基底１重項準位の状態への遷移に基づく発光の強度が他の物質に比べて高い物質、例えば、周期律表 7～11 族から選ばれる少なくとも１つの金属を含む有機金属錯体などの燐光物質を含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子のことである。

有機EL素子の発光層において、生成される分子励起子には、１重項励起子と３重項励起子とが混合していて、１重項励起子及び３重項励起子は、一般的には 1：3 の割合で、３重項励起子の方が多く生成されていると言われている。また

、通常の蛍光を使った有機EL素子では、発光に寄与する励起子は1重項励起子であって、3重項励起子は非発光性である。このため、3重項励起子は最終的には熱として消費されてしまい、生成率の低い1重項励起子から発光が生じている。したがって、有機EL素子においては、正孔と電子との再結合によって発生するエネルギーのうち、3重項励起子の方へ移動したエネルギーは大きい損失となっている。

このため、本発明の化合物を燐光素子に利用することにより、3重項励起子のエネルギーを発光に使用できるので、蛍光を使った素子の3倍の発光効率の得られると考えられる。また、本発明の化合物は、燐光素子の発光層に用いると、該層に含まれる7～11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の励起3重項準位より高いエネルギー状態の励起3重項準位を有し、さらに安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度（ $T_g$ ：80～160℃）を有し、正孔及び／又は電子を効率よく輸送することができ、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくいと考えられる。

さらに、正孔注入層、電子注入層、正孔障壁層が本発明の化合物を含有していてもよい。また、燐光発光性化合物と本発明の化合物を混合して使用していてもよい。

本発明の有機EL素子は、前記したように陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光

層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式（１）又は（２）の化合物に加えてさらなる公知のホスト材料、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用し、組み合わせて使用することもできる。有機ＥＬ素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができ、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率を向上させたり、燐光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、従来の発光輝度や発光効率を向上させることができる。

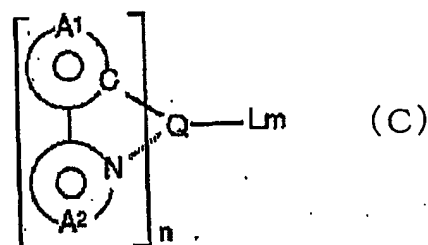
また、本発明の有機ＥＬ素子における正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

本発明の有機ＥＬ素子は、電子輸送層や正孔輸送層が、一般式（１）及び／又は（２）の化合物からなる有機ＥＬ素子用材料を含有してもよい。

本発明の一般式（１）又は（２）の化合物と共に有機薄膜層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノアントラセン、

ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

発光材料としては、素子の外部量子効率をより向上させることができる点で燐光性の有機金属錯体が好ましく、有機金属錯体の金属原子として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金を含むものが挙げられる。これらの有機金属錯体は下記一般式 (C) で表される有機金属錯体であるのが好ましい。



(式中、 $\text{A}^1$  は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基であり、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1～30 のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1～30 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～30 のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を表す。

$\text{A}^2$  は、窒素を複素環を形成する原子として含有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール

基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、フェナントリジン基であり、前記置換基としては、 $A^1$  と同様に挙げられる。

$A^1$  を含む環と  $A^2$  を含む環は一つの縮合環を形成してもよく、このようなものとしては、例えば、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

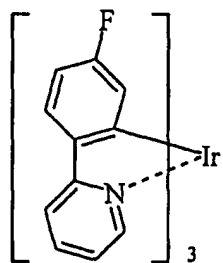
Qは、周期表7～11族から選ばれる金属であり、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金を表す。

Lは、2座型の配子を表し、好ましくは、アセチルアセトナート等のβ-ジケト型の配位子又はピロメリット酸から選ばれる。

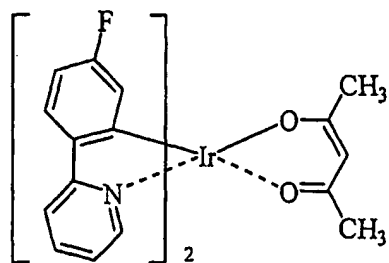
m及びnは整数を表し、Qが二価金属の場合は、 $n=2$ 、 $m=0$ であり、Qが三価金属の場合は、 $n=3$ かつ $m=0$ 、又は $n=2$ かつ $m=1$ である。）

前記一般式(C)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、何ら下記の化合物に限定されるものではない。

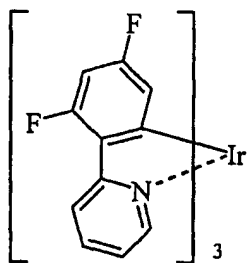
(K-1)



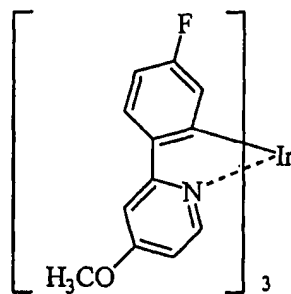
(K-2)



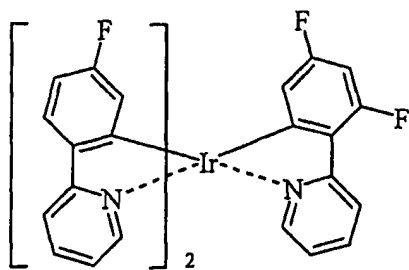
(K-3)



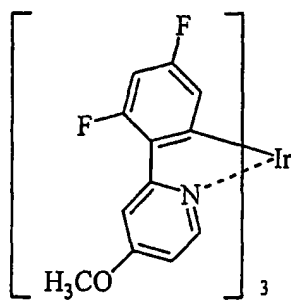
(K-4)



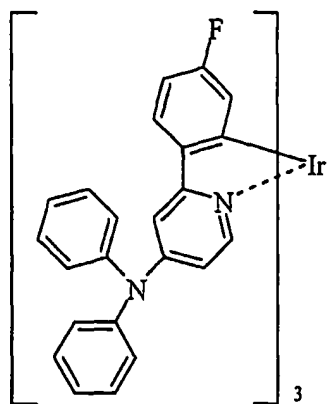
(K-5)



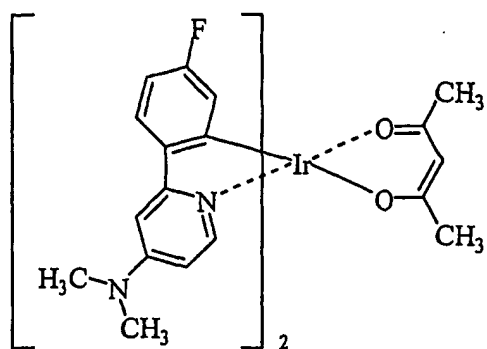
(K-6)



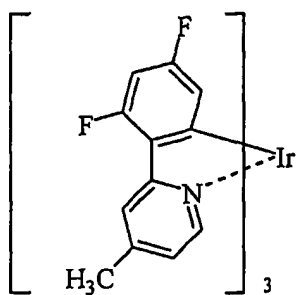
(K-7)



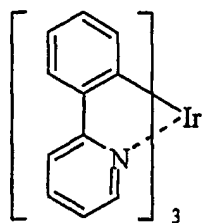
(K-8)



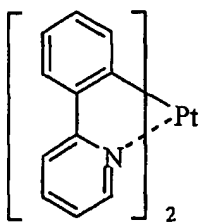
(K-9)



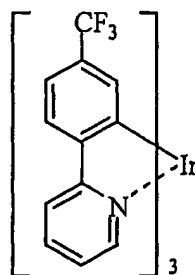
(K-10)



(K-11)

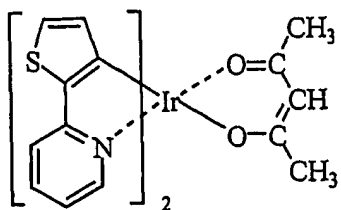


(K-12)

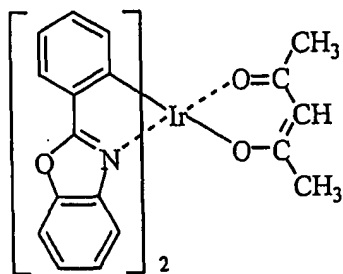




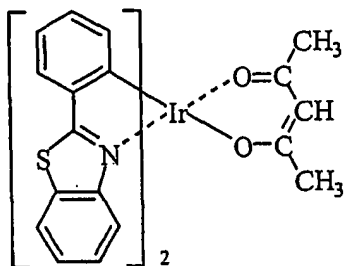
(K-13)



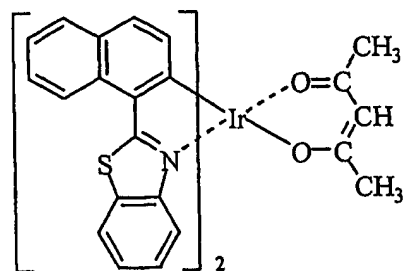
(K-14)



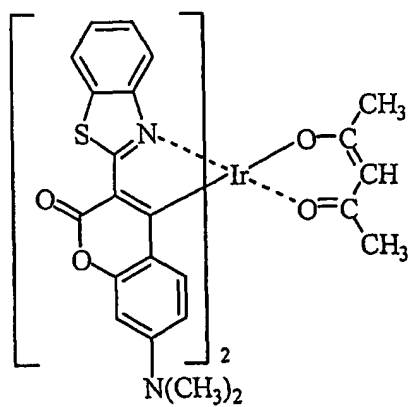
(K-15)



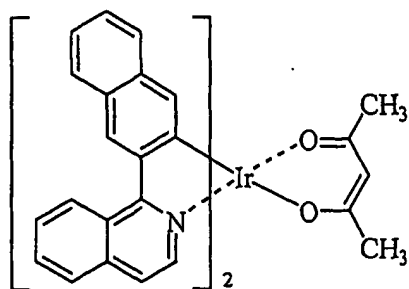
(K-16)



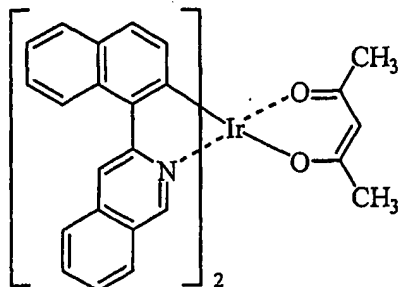
(K-17)



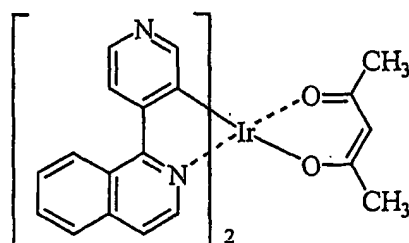
(K-18)



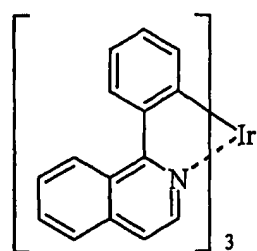
(K-19)



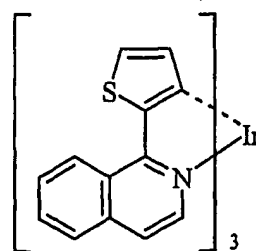
(K-20)



(K-21)



(K-22)



正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 $N, N, N', N'$ -(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、 $N, N, N', N'$ -(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 $N, N'$ -(メチルフェニル)- $N, N'$ -(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、 $N, N$ -ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、 $H_2Pc$ 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaP$

c、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-

ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げら

れるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

本発明の有機EL素子は、少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、 $\text{LiO}_x$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaN}_x$ 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。

本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。

透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチ

レン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の一般式(1)又は(2)

の化合物を用いることにより、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子を得ることができ、この有機EL素子は、例えば電子写真感光体、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に好適に用いられる。

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、化合物の3重項エネルギーギャップ及び1重項エネルギーギャップは、以下のようにして測定した。

#### (1) 3重項エネルギーギャップの測定

最低励起3重項エネルギー準位T<sub>1</sub>を測定した。すなわち、試料の燐光スペクトルを測定し(10  $\mu$ mol/リットル EPA (ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2容積比)溶液、77K、石英セル、SPEX社FLUOROLOGII)、燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き横軸との交点である波長(発光端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算した。

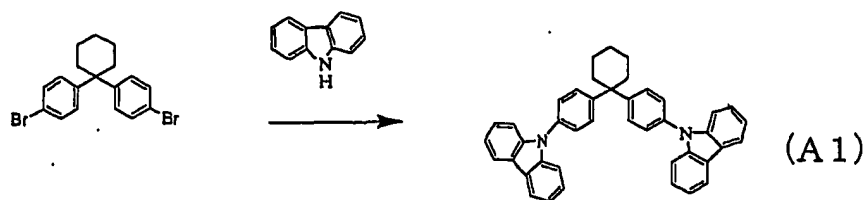
#### (2) 1重項エネルギーギャップの測定

励起1重項エネルギーギャップの値を測定した。すなわち、試料のトルエン溶液(10<sup>-5</sup>モル/リットル)を用い日立社製紫外可視吸光計を用い吸収スペクトルを測定した。スペクトルの長波長側の立ち上りに対し接線を引き横軸との交点である波長(吸収端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算した。

#### 合成例1(化合物(A1)の合成)

化合物(A1)の合成経路を以下に示す。





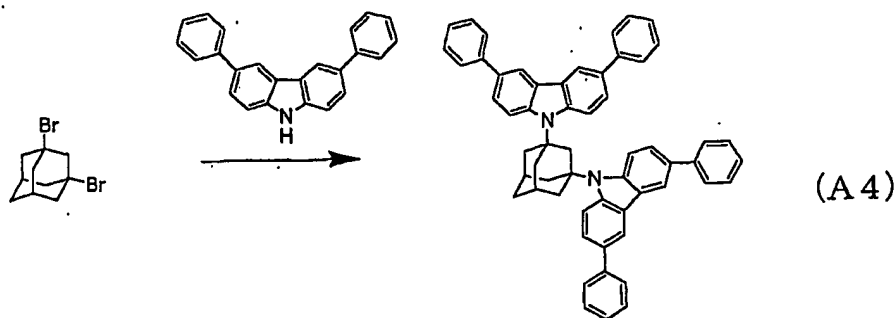
1, 1-ビス (p-ブロモフェニル) シクロヘキサン 3.92g (10mmol)、カルバゾール 4.0g (24mmol) 銅粉 0.6g、18-クラウン-6 1.7g、及び炭酸カリウム 2.9g (21mmol) を入れ、溶媒としてo-ジクロロベンゼン50ミリリットルを加え、窒素気流下、シリコンオイルバスを用いて 200℃にまで加熱し、48時間反応させた。反応終了後、冷却前に吸引濾過し、得られた濾液をエバポレータで濃縮した。得られた油状物にメタノール30ミリリットルを加え、析出した固体を一減圧濾過し、灰色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、白色結晶 2.6g (4.6mmol) (収率46%)を得た。得られた結晶は、90MHz  $^1\text{H-NMR}$  及びFD-MS (フィールドディソープションマス分析) により目的物 (A1) であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2=566$ , found,  $m/z=566 (\text{M}^+, 100)$ .

さらに、得られた化合物の1重項のエネルギーギャップ及び3重項のエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

#### 合成例2 (化合物 (A4) の合成)

化合物 (A4) の合成経路を以下に示す。



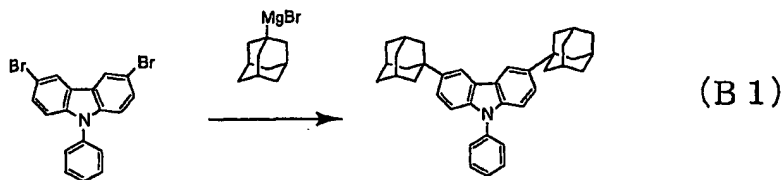
合成例 1 において、1, 1-ビス (p-ブロモフェニル) シクロヘキサンの代わりに 1, 3-ジプロモアダマンタン、カルバゾールの代わりに 3, 6-ジフェニルカルバゾールを用いた以外は同様の条件で反応を行ない、得られた固形物をトルエンで再結晶し、白色結晶 1.9g (収率25%) を得た。得られた結晶は、90MHz  $^1\text{H-NMR}$  及び FD-MS により目的物 (A 4) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2=770$ , found,  $m/z=770 (\text{M}^+, 100)$ .

さらに、得られた化合物の 1 重項のエネルギーギャップ及び 3 重項のエネルギーギャップの値を求め、表 1 に示した。

### 合成例 3 (化合物 (B 1) の合成)

化合物 (B 1) の合成経路を以下に示す。



3, 6-ジプロモ-N-フェニルカルバゾール 4g (10mmol) を脱水テトラヒドロフラン (THF) 50ミリリットルに溶解させ、1-アダマンチルマグネシウムブロマイド 5.8g (24mmol) を THF 20ミリリットルに溶かした溶液を滴下し、窒素気流下、還流攪拌し、12時間反応させた。反応終了後、6 N 塩酸を加えて攪拌し、有機層を分離し、水洗したのち、無水塩化マグネシウムで乾燥した。得られた抽出液よりエバポレータで溶媒を留去し、褐色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、淡黄色結晶 1.1g (収率14%) を得た。得られた結晶は、90MHz  $^1\text{H-NMR}$  及び FD-MS により目的物 (B 1) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

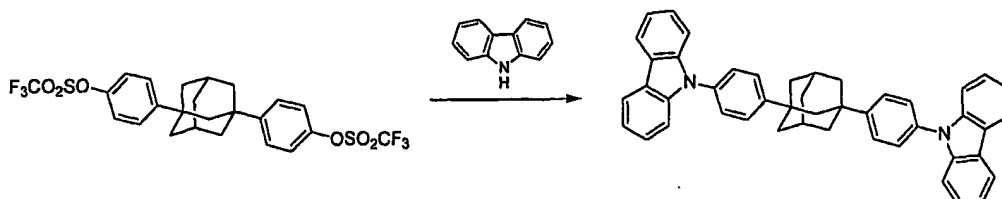
FD-MS, calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2=511$ , found,  $m/z=511 (\text{M}^+, 100)$ .

さらに、得られた化合物の 1 重項のエネルギーギャップ及び 3 重項のエネルギー

ーギャップの値を求め、表1に示した。

#### 合成例4（化合物（A9）の合成）

化合物（A9）の合成経路を以下に示す。



1, 3-ビス（p-トリフルオロメタンスルフォニルオキシフェニル）アダマントラン3.3g(6mmol)、カルバゾール1.9g(11mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム0.42g(0.5mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2'-（N,N-ジメチルアミノ）ピフェニル0.54g(1mmol)、リン酸カリウム3.4g(16mmol)をトルエン23ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、18時間30分間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却し、水を加え、塩化メチレンで抽出した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、酢酸エチル15ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、結晶1.9g（収率58%）を得た。得られた結晶は、90MHz  $^1\text{H}$ -NMR及びFD-MSにより目的物（A9）であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2=618$ , found,  $m/z=618(\text{M}^+, 100)$ .

さらに、得られた化合物の1重項のエネルギーギャップ及び3重項のエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

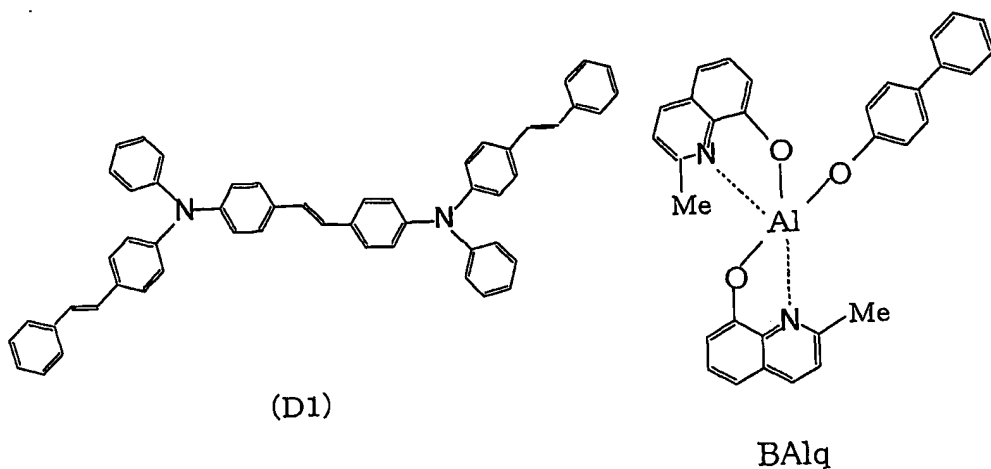
表 1

	化合物	1重項のエネルギーギャップ (eV)	3重項のエネルギーギャップ (eV)
合成例1	A1	3.6	3.1
合成例2	A4	3.1	2.8
合成例3	B1	3.1	2.8
合成例4	A9	3.6	3.1

## 実施例 1

25 mm×75 mm×1.1 mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60 nmのN, N'-ビス（N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜（TPD232膜）を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、このTPD232膜上に膜厚20 nmの4, 4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル膜（NPD膜）を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40 nmの上記化合物（A1）を蒸着し成膜した。この時、同時に下記化合物（D1）を、（A1）：（D1）の重量比40：3で蒸着した。なお、化合物（D1）は、青色を発光させるため、1重項のエネルギーが2.79 eVと低い発光性分子である。化合物（A1）と（D1）との混合膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20 nmで下記BALq（Meはメチル基）を成膜した。BALq膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドープアントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とALqを二元蒸着させ、第2の電子注入層（陰極）としてALq：Li膜（膜厚10 nm）を形成した。このALq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。

この素子は、直流電圧6.1 Vで発光輝度116 cd/m<sup>2</sup>、発光効率4.9 cd/Aの高効率な青色発光が得られた。また、色度座標は（0.15, 0.17）であり、色純度が高かった。

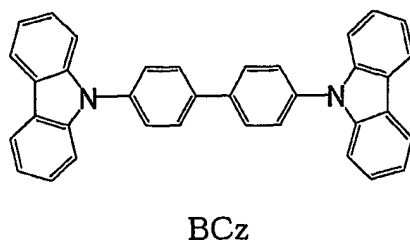


#### 実施例 2 ～ 4

実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、表 2 に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。

#### 比較例 1

実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、従来公知の化合物である下記化合物 BCz を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。



#### 比較例 2

実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、特開 2001-288462 号公報に記載の下記化合物 (C 2) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作

製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。

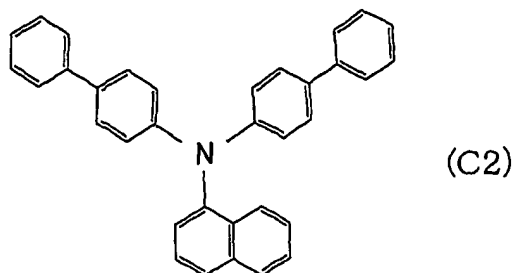


表 2

	発光層の有機 ホスト材料	電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	発光色	色度座標
実施例 1	A 1	6. 1	1 1 6	4. 9	青	(0. 15, 0. 17)
実施例 2	A 3	5. 2	1 5 6	5. 6	青	(0. 14, 0. 16)
実施例 3	A 4	6. 2	1 7 2	5. 1	青	(0. 15, 0. 17)
実施例 4	B 1	6. 7	1 2 2	4. 8	青	(0. 14, 0. 16)
比較例 1	B C z	8. 5	7 0	2. 4	青	(0. 14, 0. 16)
比較例 2	C 2	6. 5	6 5	2. 6	青	(0. 14, 0. 16)

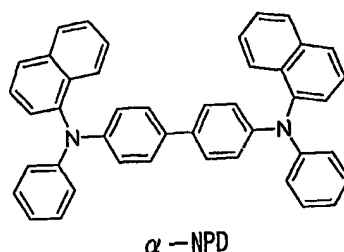
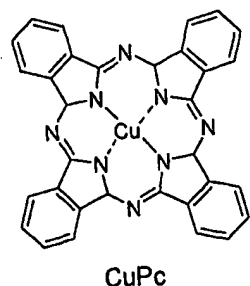
表 2 に示したように、比較例の従来公知の化合物 B C z 及び (C 2) に対して、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、低電圧駆動であり、かつ高効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

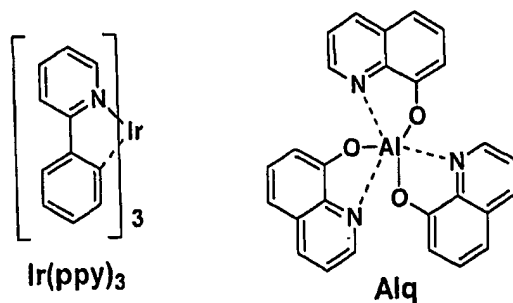
#### 実施例 5

25 mm × 75 mm × 0. 7 mm 厚の I T O 透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに

装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚10 nmの銅フタロシアニン膜（下記CuPc膜）を成膜した。このCuPc膜は正孔注入層として機能する。次に、このCuPc膜上に膜厚30 nmの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜（下記 $\alpha$ -NPD膜）を成膜した。この $\alpha$ -NPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この $\alpha$ -NPD膜上に膜厚30 nmの上記化合物(A1)をホスト材料として蒸着し発光層を成膜した。同時に燐光発光性のIr金属錯体ドーパントとしてトリス(2-フェニルピリジン)Ir（下記Ir(ppy)<sub>3</sub>）を添加した。発光層中におけるIr(ppy)<sub>3</sub>の濃度は5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10 nmの(1, 1'-ビスフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(BAlq膜)を成膜した。このBAlq膜は正孔障壁層として機能する。さらにこの膜上に膜厚40 nmの8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体（下記Alq膜）を成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。この後ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2 nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150 nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

この素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.8 V、電流密度0.22 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光効率は43.8 cd/A、発光輝度98 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が得られ、色度座標は(0.32, 0.62)であった。





#### 実施例 6

実施例 5 において、発光層のホスト材料の化合物 (A 1) の代わりに、化合物 (A 9) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、色度を測定し表 3 に示した。

#### 比較例 3

実施例 5 において、発光層のホスト材料の化合物 (A 1) の代わりに、従来公知の化合物である上記化合物 B C z を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、色度を測定し表 3 に示した。

。

#### 比較例 4

実施例 4 において、発光層のホスト材料の化合物 (A 1) の代わりに、米国特許公開公報 2 0 0 2 - 0 0 2 8 3 2 9 A 1 に記載の下記化合物 (A - 1 0) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、色度を測定し表 3 に示した。

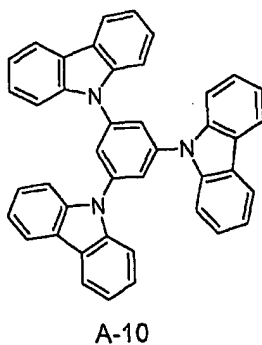




表 3

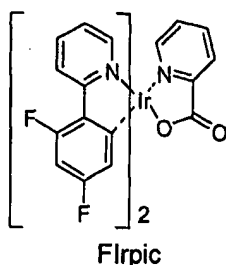
	発光層の ホスト 材料	3重項 エネルギー ギャップ (eV)	1重項 エネルギー ギャップ (eV)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発 光 効 率 (cd/A)	色度座標 (x, y)
実施例 5	A 1	3.1	3.6	5.8	0.22	98	43.8	(0.32, 0.62)
実施例 6	A 9	3.1	3.6	5.4	0.22	102	45.7	(0.32, 0.61)
比較例 3	B C z	2.8	3.6	5.4	0.31	101	32.6	(0.32, 0.61)
比較例 4	A-10	3.1	3.7	5.9	0.32	100	31.8	(0.32, 0.61)

表 3 に示したように、比較例 3, 4 の従来公知の化合物 (B C z, A-10) に対して、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、高効率の緑色発光が得られる。また本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

#### 実施例 7

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚10nmの銅フタロシアニン膜 (CuPc膜) を成膜した。このCuPc膜は、正孔注入層として機能する。次に、このCuPc膜の上に膜厚30nmの $\alpha$ -NPD膜を成膜した。この $\alpha$ -NPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、 $\alpha$ -NPD膜上に膜厚30nmの上記化合物 (A1) を蒸着し発光層を成膜した。同時に燐光性のIr金属錯体としてIrビス[(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジナート-N, C<sup>2'</sup>]ピコリナート (下記FIrpic) を添加した。発光層中におけるFIrpicの濃度は7重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚30nmのBALq膜を成膜した。このBALq膜は電子注入層として機能する。その後ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このA1/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

この素子について、通電試験を行なったところ、電圧 7.2 V、電流密度 0.68 mA/cm<sup>2</sup> にて、発光輝度 104 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 15.4 cd/A の青色発光が得られ、色度座標は (0.17, 0.38) であった。



#### 実施例 8

実施例 7 において、発光層のホスト材料の化合物 (A1) の代わりに、化合物 (A9) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、色度を測定し表 4 に示した。

#### 比較例 5

実施例 7 において、発光層のホスト材料の化合物 (A1) の代わりに、従来公知の化合物である上記化合物 BCz を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、色度を測定し表 4 に示した。

表 4

	発光層の ホスト 材料	3 重項 エネルギー ギャップ (eV)	1 重項 エネルギー ギャップ (eV)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発 光 効 率 (cd/A)	色度座標 (x, y)
実施例 7	A1	3.1	3.6	7.2	0.68	104	15.4	(0.17, 0.38)
実施例 8	A9	3.1	3.6	7.1	0.66	99	15.1	(0.17, 0.38)
比較例 5	BCz	2.8	3.6	7.6	1.09	99	9.15	(0.17, 0.37)

表 4 に示したように、比較例の従来公知の化合物 BCz に対して、本発明の化合物を用いた有機 EL 素子は、低電圧駆動であり、かつ高発光効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギー

ーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

#### 産業上の利用可能性

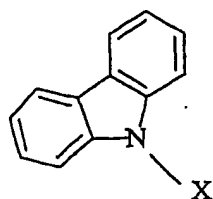
以上詳細に説明したように、本発明の一般式（１）又は（２）で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を利用すると、発光効率及び色純度が高く、青色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

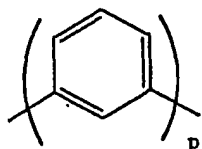


〔式中、Czは、下記(A)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物から形成される基であり置換されていてもよく、Lは、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、又は下記(B)で表される置換もしくは無置換の炭素数6～30のメタ芳香族環基、n、mは、それぞれ1～3の整数である。〕



(A)

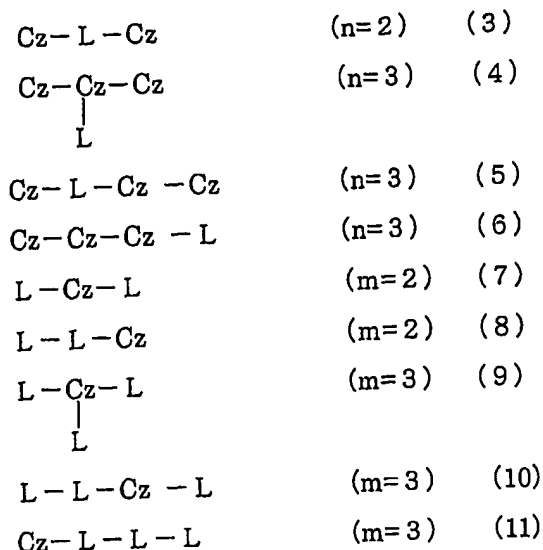
(Xは、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7～40のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリールオキシ基である。)



(B)

(pは、1～4の整数である。)]

2. 前記一般式(1)又は(2)で表される化合物が、下記一般式(3)～(11)のいずれかで表される化合物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



3. 前記一般式(1)及び(2)の化合物の1重項のエネルギーギャップが、それぞれ2.8～3.8 eVである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

4. 前記一般式(1)及び(2)の化合物の3重項のエネルギーギャップが、それぞれ2.5～3.3 eVである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

5. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エ

レクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、有機ホスト材料である請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有する請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 3重項励起又はそれ以上の多重項励起により発光する請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 青色系発光する請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03519

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-31371 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims; pages 8 to 16 (Family: none)	1-14
P, X	JP 2002-241352 A (Konica Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; pages 9 to 16 (Family: none)	1-14
P, X	EP 1202608 A2 (Kabushiki Kaisha Toyoda Chuo Kenkyusho), 02 May, 2002 (02.05.02), & JP 2002-203683 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 June, 2003 (11.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5487953 A (Pioneer Electronic Corp.), 30 June, 1996 (30.06.96), & JP 7-90256 A	1,3-14 2
X A	JP 6-312979 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 08 November, 1994 (08.11.94), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1,3-14 2
X	WO 01/041512 A1 (Trystees of Princeton Univ.), 07 June, 2001 (07.06.01), & JP 2003-515897 A	1-14
X	WO 01/72927 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 04 October, 2001 (04.10.01), & EP 1205527 A1 & US 2002/045061 A1	1-14
X	JP 2001-313179 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims; pages 9 to 11; Par. No. [0021] (Family: none)	1-14
X	JP 2-134643 A (Canon Inc.), 23 May, 1990 (23.05.90), Claims; pages 3 to 5, upper left column (Family: none)	1-14
X	JP 2-129648 A (Canon Inc.), 17 May, 1990 (17.05.90), Claims; pages 3 to 6; upper left column (Family: none)	1-14
A	JP 2000-186066 A (Minolta Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims; pages 11 to 15 (Family: none)	1-14



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2003-31371 A(三菱化学株式会社)2003.01.31、特許請求の範囲、第8～16頁 (ファミリーなし)	1～14
P X	JP 2002-241352 A(コニカ株式会社)2002.08.28、特許請求の範囲、第9～16頁 (ファミリーなし)	1～14
P X	EP 1202608 A2(Kabusiki Kaisha Toyoda Chuo Kenkyusho)2002.05.02&JP 2002-203683 A	1～14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V 9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5487953 A(Pioneer Electronic Corporation)1996.06.30 &JP 7-90256 A	1,3-14 2
X A	JP 6-312979 A(バンドー化学株式会社)1994.11.08、特許請求の範囲、【0001】欄(ファミリーなし)	1,3-14 2
X	WO 01/041512 A1(Trustees of Princeton Univ.)2001.06.07 & JP 2003-515897 A	1 ~ 14
X	WO 01/72927 A1(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)2001.10.04 &EP 1205527 A1& US 2002/045061 A1	1 ~ 14
X	JP 2001-313179 A(三菱化学株式会社)2001.11.09、特許請求の範囲 第9 ~ 11頁、【0021】欄(ファミリーなし)	1 ~ 14
X	JP 2-134643 A(キャノン株式会社)1990.05.23、特許請求の範囲、 第3 ~ 5頁左上欄(ファミリーなし)	1 ~ 14
X	JP 2-129648 A(キャノン株式会社)1990.05.17、特許請求の範囲、 第3 ~ 6頁左上欄(ファミリーなし)	1 ~ 14
A	JP 2000-186066 A(ミノルタ株式会社)2000.07.04、特許請求の範囲、 第11 ~ 15頁(ファミリーなし)	1 ~ 14